

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO
09/988596
11/20/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 7月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-205031

出 願 人

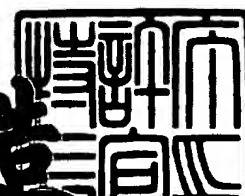
Applicant(s):

株式会社グランドポリマー

2001年 9月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 PZS00046

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 45/16
B32B 5/18

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物発泡体の製造方法および発泡体

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番 3 0 株式会社グランドポリマー内

【氏名】 秋元 英郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番 3 0 株式会社グランドポリマー内

【氏名】 渡 充

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番 3 0 株式会社グランドポリマー内

【氏名】 宮崎 孝志

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番 3 0 株式会社グランドポリマー内

【氏名】 河村 達次

【特許出願人】

【識別番号】 596059945

【氏名又は名称】 株式会社グランドポリマー

【代理人】

【識別番号】 100067839

【弁理士】

特 2 0 0 1 - 2 0 5 0 3 1

【氏名又は名称】 柳原 成

【電話番号】 03-3436-4700

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004477

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物発泡体の製造方法および発泡体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発泡性の熱可塑性樹脂組成物をキャビティ内で発泡させて発泡体を製造する方法において、

成形に使用する熱可塑性樹脂組成物の全容積よりも小さい容積のキャビティ中に、型締圧力により可動型を固定した状態で、熱可塑性樹脂組成物の一部を射出して充填する一次射出工程と、

一次射出工程後の工程であって、可動型を後退させながら、熱可塑性樹脂組成物の他の一部を射出して拡大されたキャビティに充填する二次射出工程と、

二次射出工程後の工程であって、熱可塑性樹脂組成物の射出を停止して、可動型をさらに後退させ、発泡させる発泡工程と

を有し、前記一次射出工程の射出開始時におけるキャビティ断面の長さ (L_0) が 1.0 ~ 1.5 mm であり、かつ一次射出工程の熱可塑性樹脂組成物の充填時間が 1.5 秒以下であり、かつ一次射出工程での成形型の型締圧力が成形品の投影面積に対して 5 ~ 20 MPa である

熱可塑性樹脂組成物発泡体の製造方法。

【請求項 2】 一次射出工程の射出開始時におけるキャビティの断面の長さ (L_0) と、二次射出工程の射出終了時におけるキャビティの断面の長さ (L_1) との比 (L_0/L_1) が 0.3 以上 1.0 未満である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 二次射出工程後における可動型の後退開始時間が二次射出工程終了後 0 ~ 5 秒後である請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 発泡工程終了後、0 ~ 60 秒後に可動型を型締して発泡体を圧縮する工程を含む請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂組成物がポリオレフィン樹脂および発泡剤を含むものである請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 ポリオレフィン樹脂がポリプロピレン樹脂である請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】 ポリオレフィン樹脂の ASTM D 1238 により 230

℃、2. 1 6 k g 荷重下で測定されるメルトフローレートが3 0 ~ 2 0 0 g / 1 0 分である請求項5 または6 記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1 ないし7 のいずれかに記載の製造方法により製造される熱可塑性樹脂組成物発泡体。

【請求項9】 スキン層の厚さが0. 1 ~ 0. 7 m m である請求項8 記載の熱可塑性樹脂組成物発泡体。

【請求項1 0】 発泡倍率が1. 0 5 ~ 5 倍である請求項8 または9 記載の熱可塑性樹脂組成物発泡体。

【請求項1 1】 請求項1 ないし7 のいずれかに記載の製造方法により製造される発泡体からなる自動車部品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はスキン層とコア層とが同一の熱可塑性樹脂からなる発泡体、およびこの発泡体を製造する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂、中でもポリオレフィン樹脂は工業的に広く利用されている。ポリオレフィン樹脂は塩素を含んでいないので焼却しても有害なガスは発生せず、またリサイクルも可能であるため、環境に優しい材料として使用範囲は急速に拡大している。特に、自動車分野においては、軽量で剛性等に優れたポリオレフィン樹脂製の部品が要望されている。

【0 0 0 3】

このようなポリオレフィン樹脂製部品の一つとしてポリオレフィン樹脂を射出成形すると同時に発泡させて得られる射出成形発泡体が使用されている。一般に発泡剤等を含むポリオレフィン樹脂組成物を発泡射出成形した場合、成形品表面

このため、自動車部品のように外観が重要視される用途においては、別の工程で予め製造した表皮層（スキン層）を成形型内に入れて発泡体（コア層）と一体化したり、発泡体を射出成形した後スキン層と張り合わせるなど方法により、発泡体にスキン層を積層している。

しかし、このような従来の方法は工程が複雑であり、またスキン層の原料とコア層の原料とが異なる樹脂であるため廃棄物を再使用しにくいという問題点がある。

【 0 0 0 5 】

このような問題点を解決するため、発泡体を成形すると同時に、発泡体の表面に未発泡の樹脂からなるスキン層を形成する技術が提案されている。

例えば、特開平 4 - 1 4 4 7 2 1 号には、金型を後退させながら熔融樹脂を金型内に射出充填する方法が記載されている。しかし上記従来の方法では、樹脂は金型の末端まで充填しにくくショートショットを生じやすい、厚いスキン層が得られにくい、発泡セルが荒くなる等の問題点がある。

【 0 0 0 6 】

また特開平 4 - 2 1 4 3 1 1 号には、金型を後退させながら熔融樹脂を射出充填した後、一端金型を閉じる方向に動かしてスキン層を形成させ、しかる後に金型を後退させて発泡させる方法が記載されている。しかし上記従来の方法では、発泡体の表面に波状のフローマーク（以後スワールマークという場合がある）が発生しやすく、また工程が複雑で発泡体を製造するためのサイクルが長くなる等の問題点がある。スワールマーク等のフローマークが成形品の表面に生じると外観性が低下するので、自動車内外装部品などにおいて最近使用されている非塗装製品としては使用できない。

【 0 0 0 7 】

また特開平 8 - 3 0 0 3 9 1 号には、金型を固定した状態で熔融樹脂を射出充填し、その後しばらくその状態で冷却し、しかる後に金型を後退させて発泡させる方法が記載されている。しかし上記従来の方法では、内部の発泡セルが粗く断熱性能、機械的強度が劣る、工程が長くなる、表面に樹脂流動によるスワールマ

【0008】

さらに特開平10-128795号には、金型を固定した状態で熔融樹脂を射出充填した後、直ちに金型を後退させて発泡させる方法が記載されている。しかし上記従来の方法では、スキン層を厚く形成させようとするコア層の発泡倍率が高くなり、一方コア層の発泡倍率を高くしようとするスキン層が薄くなるという問題を生じる。

【0009】

そこで本発明者は、狭くした金型内に原料の一部を供給して所望の厚みのスキン層を形成し、次いで金型を後退させながら残る原料を射出して発泡させる技術を見出した。この方法により、スキン層が厚く、かつコア層の発泡倍率が高い発泡体の製造が可能となった。

本発明は上記方法に加え、スワールマーク等のフローマークのより解消される方法を含むものであり、自動車内外装部品等において非塗装製品として使用可能な発泡体を製造することができるものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、スキン層とコア層とが同じ熱可塑性樹脂組成物からなり、セルサイズが比較的均一でセル形状の良好な発泡セルを有し、しかも軽量で剛性に優れた熱可塑性樹脂組成物発泡体を容易に効率よく製造することができる製造方法を提供することである。

本発明の第二の課題は、スキン層が厚く、かつ発泡倍率の高い熱可塑性樹脂組成物発泡体を容易に効率よく製造することができる製造方法を提供することである。

本発明の第三の課題は、スワールマーク等のフローマークのないスキン層を容易に形成させることができ、このため外観に優れた熱可塑性樹脂組成物発泡体を容易に効率よく製造することができる製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は次の熱可塑性樹脂組成物発泡体の製造方法、およびそれから得られる

熱可塑性樹脂組成物発泡体である。

(1) 発泡性の熱可塑性樹脂組成物をキャビティ内で発泡させて発泡体を製造する方法において、

成形に使用する熱可塑性樹脂組成物の全容積よりも小さい容積のキャビティ中に、型締圧力により可動型を固定した状態で、熱可塑性樹脂組成物の一部を射出して充填する一次射出工程と、

一次射出工程後の工程であって、可動型を後退させながら、熱可塑性樹脂組成物の他の一部を射出して拡大されたキャビティに充填する二次射出工程と、

二次射出工程後の工程であって、熱可塑性樹脂組成物の射出を停止して、可動型をさらに後退させ、発泡させる発泡工程と

を有し、前記一次射出工程の射出開始時におけるキャビティ断面の長さ (L_0) が 1.0 ~ 1.5 mm であり、かつ一次射出工程の熱可塑性樹脂組成物の充填時間が 1.5 秒以下であり、かつ一次射出工程での成形型の型締圧力が成形品の投影面積に対して 5 ~ 20 MPa である

熱可塑性樹脂組成物発泡体の製造方法。

(2) 一次射出工程の射出開始時におけるキャビティの断面の長さ (L_0) と、二次射出工程の射出終了時におけるキャビティの断面の長さ (L_1) との比 (L_0/L_1) が 0.3 以上 1.0 未満である上記 (1) 記載の製造方法。

(3) 二次射出工程後における可動型の後退開始時間が二次射出工程終了後 0 ~ 5 秒後である上記 (1) または (2) 記載の製造方法。

(4) 発泡工程終了後、0 ~ 60 秒後に可動型を型締して発泡体を圧縮する工程を含む上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載の製造方法。

(5) 熱可塑性樹脂組成物がポリオレフィン樹脂および発泡剤を含むものである上記 (1) ないし (4) のいずれかに記載の製造方法。

(6) ポリオレフィン樹脂がポリプロピレン樹脂である上記 (5) 記載の製造方法。

(7) ポリオレフィン樹脂の ASTM D 1238 により 230℃、2.16 kg 荷重下で測定されるメルトフローレートが 30 ~ 200 g/10 分である上記 (5) または (6) 記載の製造方法。

(8) 上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の製造方法により製造される熱可塑性樹脂組成物発泡体。

(9) スキン層の厚さが0.1~0.7mmである上記(8)記載の熱可塑性樹脂組成物発泡体。

(10) 発泡倍率が1.05~5倍である上記(8)または(9)記載の熱可塑性樹脂組成物発泡体。

(11) 上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の製造方法により製造される発泡体からなる自動車部品。

【0012】

本発明で発泡体の原料として用いる発泡性の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂および発泡剤を含む発泡性の樹脂組成物であれば特に限定されない。原料として用いる熱可塑性樹脂の具体的なものとしては、例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ1-ブテン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン9、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612等のポリアミド樹脂；ポリオキシメチレン、ポリフェニルエーテル等のポリエーテル；ポリスチレン、ABS樹脂、AES樹脂等のスチレン系重合体；ポリカーボネート等のカーボネート系重合体；その他ポリ塩化ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー樹脂等のエチレン・極性樹脂共重合体等があげられる。

【0013】

熱可塑性樹脂としてはポリオレフィン樹脂が好ましく、中でもコストパフォーマンス、機械的強度および成形性の観点からポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂が好ましく、特にポリプロピレン樹脂が好ましい。ポリオレフィン樹脂はASTM D 1238により230℃、2.16kg荷重下で測定されるメルトフローレート(MFR)が30~200g/10min、好ましくは60~

120g/10minであるものが望ましい。ポリプロピレン樹脂などの熱可塑性樹脂

性樹脂は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

【0014】

ポリプロピレン樹脂としては、プロピレン単独重合体であっても、プロピレンと少量の他の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。共重合体の場合、モノマーとしてはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数2～10の α -オレフィンを好適に使用することができる。共重合体はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。モノマーの含有量は10モル%、好ましくは5モル%以下である。

【0015】

ポリプロピレン樹脂の中ではプロピレン系ブロック共重合体が剛性、機械的強度、および耐低温衝撃強度が優れているため、本発明の発泡体を自動車内外装部品として使用する場合には好ましい。

本発明で好ましく用いることのできるプロピレン系ブロック共重合体は、常温パラキシレン不溶分を構成するプロピレン単独重合体分と、常温パラキシレン可溶分を構成するプロピレンとエチレンとのランダム共重合体分および必要に応じてさらにポリエチレン分とからなる組成物である。

【0016】

ポリプロピレン樹脂はASTM D 1238により230℃、2.16kg荷重下で測定されるメルトフローレート(MFR)が30～200g/10min、好ましくは60～120g/10minであるものが望ましい。MFRが上

結晶性が高く、剛性のより高い発泡体を得ることができる。

【0018】

アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm分率) は、 ^{13}C -NMRを使用し
て測定される熱可塑性樹脂分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖
の存在割合を示しており、プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した
連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には、 ^{13}C -N
MRスペクトルで観測されるメチル炭素領域の全吸収ピーク中に占めるmmmm
ピークの方率として算出される値である。

【0019】

ポリプロピレン樹脂には、分岐状オレフィン重合体が0.1重量%以下、好ま
しくは0.05重量%以下含有されていてもよい。分岐状オレフィン重合体はポ
リプロピレン樹脂の核剤として作用するので、前記のアイソタクチックペンタッ
ド分率を高め、成形性を向上させることができる。分岐状オレフィン重合体とし
ては、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-
1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等の単独
重合体または共重合体を使用できる。これらの中では3-メチル-1-ブテン重
合体が好ましい。

【0020】

ポリプロピレン樹脂は公知の触媒を用いて、公知の方法により製造することが
できる。例えば、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含むする
固体状チタン触媒成分(A)、有機アルミニウム化合物(B)および電子供与体
(C)からなる触媒系の存在下に、プロピレンを重合させて熱可塑性樹脂成分を
形成する工程と、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとを共重合させて
エチレン・ α -オレフィン共重合成分を形成する工程とを、任意の順序で行うこ
とにより製造することができる。重合は、気相重合法、溶液重合法、スラリー重
合法等の方法を採用して行うことができる。

【0021】

上記固体状チタン触媒成分(A)は、テトラハロゲン化チタン、ハロゲン化アル
コキシチタンまたはテトラアルコキシチタン等の4価のチタン化合物と、アル

コール、フェノール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、ニトリルおよび酸等の含酸素もしくは含窒素化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の電子供与体と、ハロゲン含有マグネシウム化合物とを接触することにより調製できる。

【 0 0 2 2 】

前記有機アルミニウム化合物 (B) としては、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化アルキルアルミニウム、アルキルアルコキシアリミニウム、ハロゲン化アルコキシアリミニウム等の中から適宜選択して使用することができる。

前記電子供与体 (C) としては、アルコキシシラン化合物またはポリエーテル化合物等を使用することができる。

【 0 0 2 3 】

本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて各種樹脂、エラストマー、無機充填剤、添加剤等を加えることもできる。

【 0 0 2 4 】

上記無機充填剤としてはタルク、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスビーズ、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、ワラスナイト、ケイ酸カルシウム繊維、炭素繊維、マグネシウムオキシサルフェート繊維、チタン酸カリウム繊維、酸化チタン、亜硫酸カルシウム、ホワイトカーボン、クレー、硫酸カルシウムなどがあげられる。これらの無機充填剤は 1 種単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。

【 0 0 2 5 】

前記添加剤としては、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化合物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤、天然油、合成油、ワックスなどの公知の添加剤が配合されていてもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明で原料として使用する熱可塑性樹脂、好ましくポリプロピレン樹脂には

発泡性を付与するため発泡剤を配合する。本発明で使用する発泡剤は公知の各種発泡剤が使用できる。発泡剤は溶剤型発泡剤、分解型発泡剤、またはガス状発泡剤のいずれであってもよい。

【0027】

溶剤型発泡剤またはガス状発泡剤としては、射出成形機のシリンダー部分から注入して溶融熱可塑性樹脂に吸収ないし溶解させ、射出成型型中で蒸発して発泡剤として機能する物質が使用できる。例えば、炭酸ガス；窒素ガス、アルゴン等の不活性ガス；プロパン、ブタン、ネオペンタン、ヘプタン、イソヘキサン、ヘキサン、イソヘプタン、ヘプタン等の低沸点脂肪族炭化水素；フロンガスで代表される低沸点のフッ素含有炭化水素等が使用される。ガス状発泡剤は超臨界状態で注入してもよい。

【0028】

分解型発泡剤としては、熱可塑性樹脂に予め配合されて射出成形機へ供給され、射出成形機のシリンダー温度条件下で発泡剤が分解して炭酸ガス、窒素ガス等の気体を発生する化合物が使用できる。分解型発泡剤は、無機系の発泡剤であっても有機系の発泡剤であってもよい。また気体の発生を促す有機酸等を併用添加してもよい。

【0029】

分解型発泡剤の具体例として、次の化合物をあげることができる。

(a) 無機系の発泡剤：重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、

フォニルヒドラジド等のスルフォニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4，4'-ジフェニルジスルフォニルアジド、p-トルエンスルフォニルアジド等のアジド化合物など。

【0031】

これらの中では、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩または炭酸水素塩が好ましく、さらに発泡助剤として有機カルボン酸塩を併用することが好ましい。炭酸塩または炭酸水素塩と有機カルボン酸塩との配合比は、炭酸塩または炭酸水素塩が80～25重量部、好ましくは65～30重量部、有機カルボン酸塩が20～75重量部、好ましくは35～70重量部（両者の合計は100重量部である）の範囲が望ましい。

【0032】

発泡剤の添加量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1～6重量部、好ましくは0.5～2重量部とするのが望ましい。この範囲内にあると、気泡径のより揃った発泡体を得られる。なお、発泡剤の添加量は発泡体の物性に応じて、発泡剤からの発生ガス量、望ましい発泡倍率等を考慮して選択される。

【0033】

本発明の熱可塑性樹脂組成物発泡体は上記の樹脂を原料として使用し、下記の方法で製造したものである。

本発明の製造方法で使用する成形型は、固定型と可動型とから構成され、固定型と可動型とを最も接近させた型締め状態にある場合、両者間には原料として使用する熱可塑性樹脂組成物全量の容積よりも小さい容積の製品形状キャビティが形成される。このキャビティの容積はスキン層が形成される容積とすることができ、これよりも大きくも小さくてもよい。

【0034】

本発明の製造方法では、まず一次射出工程において、成形に使用する熱可塑性樹脂組成物の全容積よりも小さい容積であって、断面方向の長さ（ L_0 ）が1.

0～1.5mm、好ましくは1.1～1.4mmのキャビティ中に、熱可塑性樹脂組成物の一部を溶融状態で、可動型が後退しないように型締圧力により固定した状態で射出して充填する。充填時間（射出して充填する時間）は1.5秒以下

、好ましくは0.2～1.2秒である。型締圧力は成形品の投影面積に対して5～20MPa、好ましくは7～17MPaである。ここで投影面積とは、型締方向に投影した場合の成形品の面積である。原料樹脂としてはASTM D 1238により230℃、2.16kg荷重下で測定されるメルトフローレート（MFR）が30～200g/10min、好ましくは60～120g/10minであるものを使用するのが望ましい。上記条件で射出充填することにより、熔融樹脂組成物が成形型全体に短時間で広がり、かつ成形型に直接接触する部分の樹脂組成物が早く冷却されるので、均一な厚みを有し、かつスワールマーク等のフローマークのない外観に優れたスキン層が形成される。

【0035】

キャビティの断面方向の長さ（ L_0 ）が上記範囲より狭いと樹脂が末端まで充填せずショートショットになりやすく、逆に広過ぎるとスキン層が形成されにくく、スワールマークが発生しやすい。

なお、キャビティ空間の形状により可動型と固定型との距離が成形型の測定位置により異なる場合、上記可動型と固定型との距離は発泡体の主要な面、または発泡体において最も外観を重視する面におけるクリアランスである。

【0036】

本発明の製造方法における一次射出工程において熔融樹脂の充填時間は1.5秒以下、好ましくは0.2～1.2秒であることが必要である。このような充填時間とすることによりスワールマークの少ない発泡体が得られる。

【0037】

本発明の製造方法における一次射出工程の型締圧力は成形品の投影面積に対して5～20MPa、好ましくは7～17MPaである。このような型締圧力とすることにより、表面外観に優れる発泡体が得られる。

【0038】

射出する熱可塑性樹脂組成物、好ましくはポリプロピレン樹脂の樹脂温度は170～270℃、好ましくは180～260℃であるのが望ましい。また固定型および可動型の成形型温度は10～100℃、好ましくは40～80℃であるのが望ましい。

射出圧力は10～200MPa、好ましくは12～150MPaであるのが望ましい。成形型内圧力は5～20MPa、好ましくは10～15MPaであるのが望ましい。

【0039】

射出は固定型と可動型との型締圧力より高い射出圧力で行うと、キャビティ内の空気が排気されて、可動型は固定状態に維持され、かつショートショットになりやすいため好ましい。

【0040】

本発明で使用する射出成形機は、上記のような高速射出が可能な成形機が望ましく、最大射出速度はシリンダー径と成形品重量によっても異なるが、一般的に80mm/s以上、好ましくは100mm/s以上、さらに好ましくは120mm/s以上であるのが望ましい。

【0041】

次に二次射出工程において、可動型を後退させながら、熱可塑性樹脂組成物の他の一部を射出して拡大されたキャビティに充填する。樹脂組成物の射出は型締圧力より高い射出圧力で行い、樹脂圧力によりキャビティ容積を増加させる。可動型を後退させる際、成形型の位置をコンピュータ制御することもできる。

【0042】

可動型の後退速度は0.1～10mm/sec、好ましくは0.5～3mm/secに制御するのが望ましい。樹脂温度、成形型温度、成形型内圧力および射出圧力は一次射出工程の条件と同じであるのが好ましい。

【0043】

本発明の方法では、一次射出工程の射出開始時におけるキャビティの断面の長さ(L_0 、以下クリアランス(L_0)という場合もある)と、二次射出工程における射出終了時のキャビティの断面の長さ(L_1 、以下クリアランス(L_1)という場合もある)との比(L_0/L_1 、以下クリアランス比(L_0/L_1)という場合もある)が0.3以上1未満、好ましくは0.3～0.7、さらに好ましくは0.4～0.7であるのが望ましい。クリアランス比(L_0/L_1)が上記範囲にある場合、外観性に優れたスキン層を容易に効率よく形成することができる。特にリ

アランス比 (L_0/L_1) が 0.3~0.7、中でも 0.4~0.7 である場合、一次射出工程において、均一な厚みを有するスキン層が早期に形成されるとともに、このスキン層とコア層との温度差は大きく、この状態が二次射出工程終了時まで維持されて発泡工程に移行することができるので、発泡倍率を大きくすることができ、かつ外観性に優れた発泡体を容易に得ることができる。

【0044】

一次射出工程における樹脂組成物の射出開始から、二次射出工程における射出の終了までの時間（以下、射出時間という）は 0.1~10 秒、好ましくは 0.5~3 秒であるのが望ましい。二次射出工程は一次射出工程に引き続いて連続して行うのが好ましい。すなわち、樹脂組成物の射出は一次射出工程および二次射出工程を通して連続的に行うのが好ましい。一次射出工程および二次射出工程では射出圧力および充填圧力がかかっているため、発泡は全くまたはほとんど生じない。

【0045】

二次射出時の型締圧力は一次射出時の型締圧力と同じかそれより低くすることが好ましい。通常型締圧力より高い射出圧力で射出し、樹脂の充填とともにキャビティの断面長さが増加する。キャビティ断面長さの制御は、型締圧が射出圧に負けて受動的に開くようにしてもよいし、キャビティ断面長さの変化速度を能動的に制御しても良い。可動型の後退速度は 0.1~10 mm/sec、好ましくは 0.5~3 mm/sec に制御するのが望ましい。

【0046】

次に、発泡工程として、樹脂組成物の射出を停止した状態で、可動型をさらに後退させ、熱可塑性樹脂組成物を発泡させる。発泡工程では樹脂組成物の射出が行われない状態で可動型を後退させるのでキャビティ内が減圧となり、樹脂組成物の発泡成形が進行する。この場合、成型型に接触している部分の樹脂組成物は冷却されているため発泡は全くまたはほとんど進行せず、スキン層が形成され、中心部の樹脂組成物が発泡して発泡層（コア層）が形成される。この成形方法は、いわゆるコアバック方式と呼ばれるものである。なお、発泡工程において可動型をさらに後退させた状態のキャビティの断面長さ（ L_1 ）をより小さくして（ L_1/L_0

)という場合もある。

【0047】

発泡工程における可動型の後退速度は $0.1 \sim 10 \text{ mm/sec}$ 、好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ mm/sec}$ とするのが望ましい。成形型温度は射出工程の条件と同じであるのが一般的である。発泡工程における可動型の後退開始から終了までの時間（以下、発泡時間という場合がある）は $0.1 \sim 5$ 秒、好ましくは $0.5 \sim 3$ 秒とするのが望ましい。発泡工程においてこのような条件を採用することにより、外観良好な発泡体を容易に効率よく得ることができる。

【0048】

発泡工程における可動型の後退は、二次射出工程から連続して行うこともできるし、二次射出工程終了時点（樹脂組成物の射出が終了した時点）において $0 \sim 5$ 秒、好ましくは $0.5 \sim 3$ 秒間可動型の後退を停止し、その後に後退を再開することもできる。停止時間を調節することによりスキン層の厚さを制御することができる。すなわち、停止時間を長くすることにより、スキン層の厚さを厚くすることができる。スキン層の厚さを厚くすると、耐衝撃性等の機械的物性は向上する。

【0049】

後退の終了時点は、発泡体の発泡倍率により決定することができる。すなわち、高発泡倍率の発泡体を製造する場合は、後退距離を長くする。発泡倍率は限定されないが、 $1.05 \sim 5$ 倍、好ましくは $1.3 \sim 2$ 倍とするのが望ましい。

【0050】

一般に発泡成形では、発泡体構造のコア層は冷却されにくく、スキン層は早く冷却されることから、発泡倍率の調整が難しい。しかし、前記熱可塑性樹脂組成物を原料とし、上記のような方法および条件により射出発泡成形することにより発泡倍率を高くすることができ、外観が良好で変形歪みのない発泡体を得る

に調整することもできる。圧縮することにより、容積収縮により成型型と接触しない発泡体の面を成型型の面と再接触させることができ、冷却効率が向上する。また成型型内で形状を規制することにより、取出後の変形を防止することもでき、さらに良好な外観を得ることができる。

【 0 0 5 2 】

上記のように、本発明の特定のクリアランス (L_0) の状態から可動型を固定した状態で、特定の充填時間内に充填を行うことにより、スワールマークがない外観の優れたスキン層が形成される。特に、前記特定のMFRの樹脂を使用し、クリアランス比 (L_0/L_1) が 0.3 ~ 0.7、特に 0.4 ~ 0.7 である場合、発泡倍率を大きくすることができ、かつ外観がより優れた発泡体を効率良く成形することができる。また、本発明の方法によれば成形サイクルを短縮でき、高発泡の成形品を効率良く成形できる。

【 0 0 5 3 】

本発明の方法で製造された熱可塑性樹脂組成物発泡体は、スキン層が 0.1 ~ 0.7 mm、好ましくは 0.3 ~ 0.6 mm と適度な厚さを有し、かつ発泡セルの形状が良好で、セルサイズが比較的均一であり、かつスキン層表面にスワールマークが認められない外観性に優れた発泡体である。このため本発明の発泡体は塗装を施すことなくそのまま、外観が重視される自動車内外装部品に使用することができる。

【 0 0 5 4 】

本発明の発泡体は表面特性に優れ、しかも軽量で剛性にも優れている。またリサイクルも容易である。このため、本発明の発泡体は自動車用部品、例えばドアトリム、インストルメントパネル等の自動車内装部品；サイドプロテクトモール、バンパー、ソフトフェイス、マッドガード等の自動車外装部品において好適に利用することができる。

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】

以上の通り、本発明では、成形に使用する原料樹脂の全容積よりも小さく、断面の長さ (L_0) が 1.0 ~ 1.5 mm のキャビティ中に、型締圧力を 5 ~ 20

MPaとし、可動型を固定した状態で、原料樹脂を1.5秒以下で射出充填しているため、スキン層とコア層とが同じ熱可塑性樹脂組成物からなり、セルサイズが比較的均一でセル形状の良好な発泡セルを有し、しかも軽量で剛性に優れた熱可塑性樹脂組成物発泡体を容易に効率よく製造することができる。また、スキン層が厚く、かつ発泡倍率の高い熱可塑性樹脂組成物発泡体を容易に効率よく製造することができる。さらに、スワールマーク等のフローマークのないスキン層を容易に形成させることができ、このため外観に優れた熱可塑性樹脂組成物発泡体を容易に効率よく製造することができる。

【0056】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の製造方法を図面を用いて説明する。図1は本発明の製造方法における製造工程の推移を示す成形型断面図であり、(a)は熱可塑性樹脂組成物の射出開始前、(b)は二次射出工程終了、(c)は発泡工程終了の時点を示している。製造工程は(a)、(b)、(c)の順に推移する。1は固定型、2は可動型である。

【0057】

図1(a)は、可動型2が固定型1に最も接近した状態にあり、可動型2と固定型1とから形成されるキャビティ3の容積は最も小さい状態にある。この場合、キャビティ3の容積は射出に用いられる熱可塑性樹脂組成物の全容積より小さく、キャビティ3の断面の長さはクリアランス(L_0)の状態にある。このクリアランス(L_0)は1.0～1.5mmである。

【0058】

このクリアランス(L_0)の状態から、可動型2を後退させないように型締圧力により固定した状態で、射出ノズル(図示せず)からスプルー4を通して熱可塑性樹脂組成物5をキャビティ3内に射出し、キャビティ3内に熱可塑性樹脂組成物5を1.5秒以内に充填する(一次射出工程)。この時の成形型の型締圧力は成形品の投影面積に対して5～20MPaである。熱可塑性樹脂組成物5の射出は、可動型2と固定型1との型締圧力より高い射出圧力で射出するのが好ましく、この場合でもキャビティ3内の空気が排気されるため、可動型2は固定状態

に維持される。一次射出工程では容積の小さいキャビティ 3 全体に熱可塑性樹脂組成物 5 が速く充填され、かつ速く冷却されて均一な厚みを有する外観良好なスキン層が形成される。

【 0 0 5 9 】

その後は、型締圧力より高い射出圧力で射出を行い、樹脂圧力によりキャビティ 3 容積を増加させることにより可動型 2 を後退させながら熱可塑性樹脂組成物 5 の射出を継続し、成形に必要な熱可塑性樹脂組成物 5 の全量を射出し、射出を終了する（二次射出工程）。この状態が図 1（b）であり、キャビティ 3 の断面の長さはクリアランス（ L_1 ）の状態にある。この時点ではキャビティ 3 の容積は図 1（a）に比べて増大しており、クリアランスは $L_0 < L_1$ の状態にある。クリアランス比（ L_0 / L_1 ）は 0.3 以上 1 未満、好ましくは 0.3 ～ 0.7、さらに好ましくは 0.4 ～ 0.7 であるのが望ましい。

図 1（a）および（b）の時点では、熱可塑性樹脂組成物 5 は軟化状態を保っているが、射出圧力および充填圧力がかかっているため、発泡は全くまたはほとんど生じない。

【 0 0 6 0 】

次に発泡工程として、さらに可動型 2 を後退させる。この場合、キャビティ 3 内が減圧となり、熱可塑性樹脂組成物 5 の発泡が進行し、発泡体（コア層）が形成される。この状態が図 1（c）であり、キャビティ 3 の断面の長さはクリアランス（ L_2 ）の状態にある。この時点ではキャビティ 3 の容積は図 1（b）に比べて増大しており、クリアランスは $L_1 < L_2$ の状態にある。

【 0 0 6 1 】

発泡終了後はそのまま冷却して発泡体 6 を得ることもできるし、可動型 2 を前進させて型締することもできる。

上記のような本発明の製造方法によれば、スキン層とコア層とが同一の熱可塑性樹脂からなり、スワールマークの発生が防止され表面特性に優れ、かつ良好な発泡セルを有し、しかも発泡倍率が大きく、軽量で剛性に優れた発泡体を容易に効率良く製造することができる。

【実施例】

次の本発明の実施例について説明する。

【0063】

実施例1

ポリプロピレン樹脂（プロピレン含量94モル%、エチレン含量6モル%のブロック共重合体、密度 $=0.902\text{ g/cm}^3$ 、ASTM D 1238により230℃、2.16kg荷重下で測定されるMFR $=80\text{ g/10 min}$ 、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定によりポリスチレン換算で求められた $M_w/M_n=4.1$ 、 $M_z/M_w=3.3$ 、 ^{13}C -NMR法で測定したアイソタクチックペンタッド分率 $=97.8\%$ ）100重量部と、発泡剤マスターバッチ（炭酸水素ナトリウム25重量%、クエン酸25重量%および低密度ポリエチレン50重量%）1.8重量部とをドライブレンドし、ポリプロピレン樹脂組成物を得た。このポリプロピレン樹脂組成物から炭酸水素ナトリウムとクエン酸を除いた組成物のASTM D 1238により230℃、2.16kg荷重下で測定されるMFRは 79 g/10 min であった。

【0064】

上記ポリプロピレン樹脂組成物のペレットを以下の条件で射出成形し、発泡体を得た。すなわち、射出開始時の成形型のクリアランスを1.0mmにして、ポリプロピレン樹脂の50重量%を充填時間0.4秒で射出した後、クリアランスを1.8mmまで後退させながら残りのポリプロピレン樹脂を充填時間0.3秒で射出し、さらにクリアランスを3.0mmまで後退させて発泡させ、発泡体を得た。この発泡体の物性を前記方法で評価した。結果を表1に示す。

【0065】

（成形条件1）

射出成形機：宇部興産機械（株）製、MD850S-IIIDP（商標）

成形品サイズ：縦80cm、横50cm、厚さ可変の平板

ゲート構造：バルブゲート、成形品中央1点ゲート

射出温度：200℃

型締圧力：一次射出時：7.5MPa

二次射出時：4. 5 MP a

射出圧力：1 0 0 MP a

一次射出時間：0. 4 秒

二次射出時間：0. 3 秒

発泡時間：1. 0 秒

成型型表面温度：5 0 ℃

二次射出工程での可動型の後退速度：3. 3 mm/秒

二次射出工程終了後の後退停止時間：2. 0 秒

発泡工程での可動型の後退速度：1. 0 mm/秒

一次射出工程（初期）の成型型クリアランス（ L_0 ）：1. 0 mm

二次射出工程終了後の成型型クリアランス（ L_1 ）：2. 0 mm

発泡工程終了後の成型型クリアランス（ L_2 ）：3. 0 mm

冷却時間：3 0 秒

【0 0 6 6】

なお上記条件において、冷却時間は発泡工程における可動型の後退終了から発泡体を成型型から取り出すまでの時間である。

【0 0 6 7】

比較例 1（射出コアバック）

射出成形条件を次のように変更した以外は実施例 1 と同じ方法で行った。すなわち、初期の成型型クリアランス（ L_0 ）を 1. 8 mm とし、クリアランス 1. 8 mm のままポリプロピレン樹脂組成物全量の充填を行い、充填終了後に 3. 0 mm までコアバックして発泡体を得た。冷却時間は 6 0 秒とした。結果を表 1 に示す。

【0 0 6 8】

実施例 2

実施例 1 において、射出成形開始時の成型型クリアランス（ L_0 ）を 1. 2 mm、二次射出終了後の成型型クリアランス（ L_1 ）を 1. 8 mm、発泡工程終了後の成型型クリアランス（ L_2 ）を 3. 6 mm に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

【0069】

実施例 3

実施例 1 においてポリプロピレン樹脂としてプロピレン含量=100モル%、密度=0.905 g/cm³、ASTM D 1238により230℃、2.16 kg 荷重下で測定されるMFR=60 g/10 min、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定によりポリスチレン換算で求められたMw/Mn=4.2、Mz/Mw=3.4、¹³C-NMR法で測定したアイソタクチックペンタッド分率=97.8%のポリプロピレン樹脂を用いる以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

【0070】

比較例 2

一次射出における充填時間を2.0秒、二次射出における充填時間を2.0秒とする以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

【0071】

比較例 3

一次射出における型締圧力を30 MPaとする以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

【0072】

参考例 1

実施例 1 において、発泡剤マスターバッチを使用しなかった。また二次射出工程後に30秒冷却して無発泡の成形品を取り出した。

【0073】

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
射出開始時のキャビティ断面の長さ L_0 (mm)	1.0	1.2	1.0	1.8	1.0	1.0
一次射出工程の原料樹脂の充填時間 (秒)	0.4	0.4	0.4	0.8	2.0	0.6
型締圧力 (MPa)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	3.0
発泡倍率 (倍)	*1	1.9	1.6	1.7	1.4	1.2
スキン層の厚さ (mm)	0.4	0.38	0.45	0.25	0.5	0.48
外観性 (スワールマーク)	*2	○	○	x	x	△
充填性	*3	○	○	○	○	x

表1

*1 発泡倍率

水中置換法により未発泡品の比重 (d_{c0}) および発泡体の比重 (d_{c1}) を求め、 d_{c0}/d_{c1} から発泡倍率を求めた。その際、発泡体はスキン層を含む状態で測定した。

* 2 外観性 (スワールマーク)

発泡体の表面を目視で観察し、以下の基準で評価した。

◎ : スワールマークがほとんど観察されず、未発泡品 (参考例 1) と同等である

。

○ : スワールマークが端部にわずかにある。

△ : スワールマークが表面に薄くある。

× : スワールマークが全面にある。

* 3 充填性

○ : 射出中に射出速度が低下せず、スムーズに充填できる。

× : 射出中に射出圧力が高くなり、射出速度が低下する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

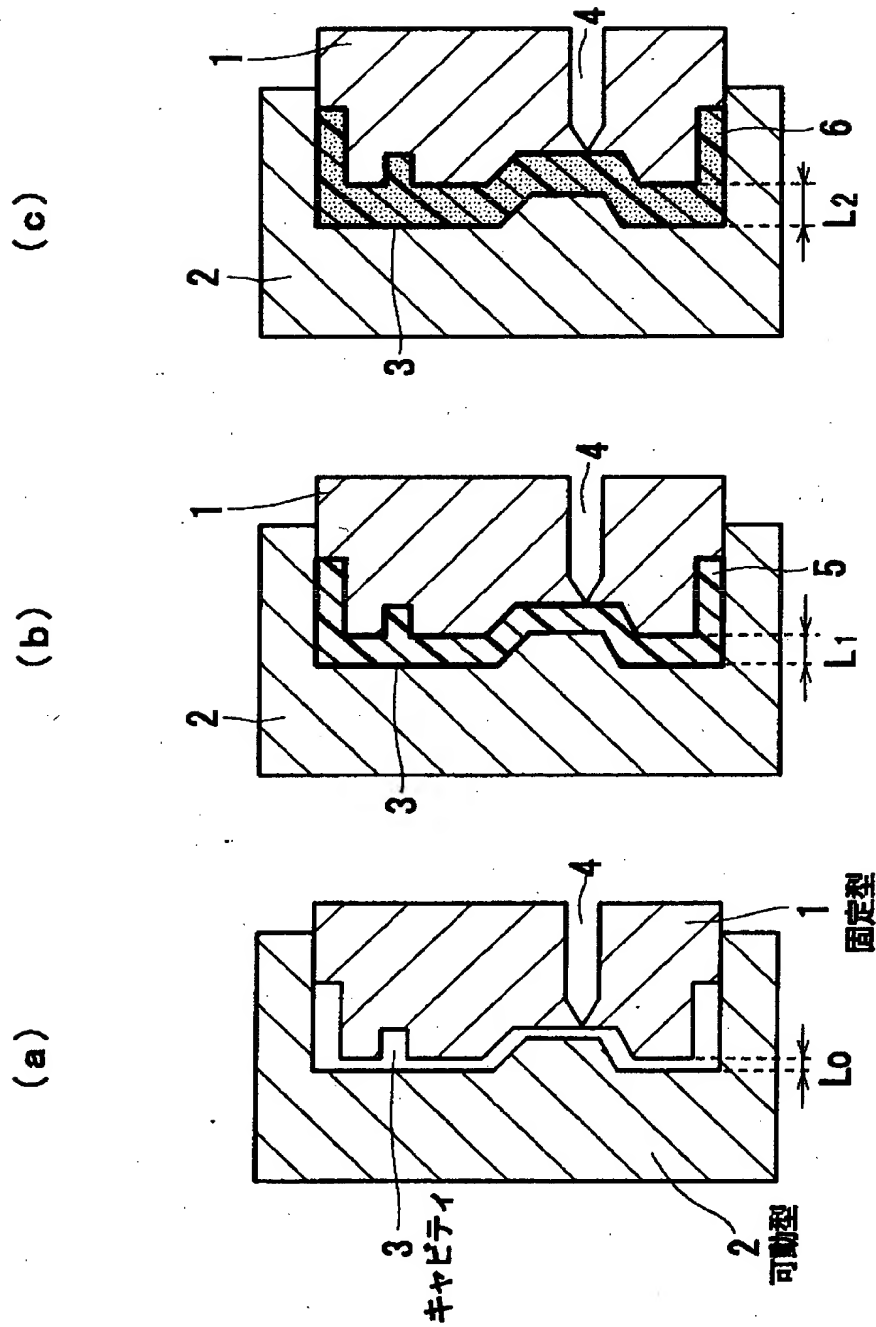
図 1 は本発明の製造方法における製造工程の推移を示す成形型断面図であり、(a) は熱可塑性樹脂組成物の射出開始前、(b) は二次射出工程終了、(c) は発泡終了の時点を示している。

【符号の説明】

- 1 固定型
- 2 可動型
- 3 キャビティ
- 4 スプルー
- 5 熱可塑性樹脂組成物
- 6 発泡体

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セルサイズが比較的均一でセル形状の良好な発泡セルを有し、しかも軽量で剛性に優れた熱可塑性樹脂組成物発泡体や、スキン層が厚くかつ発泡倍率の高い発泡体や、スワールマークがなく外観に優れた発泡体を容易に効率よく製造する。

【解決手段】 成形に使用する熱可塑性樹脂組成物の全容積よりも小さい容積のキャビティ中に、型締圧力により可動型を固定した状態で、原料の一部を射出して充填する一次射出工程と、

可動型を後退させながら、原料の他の一部を射出して拡大されたキャビティに充填する二次射出工程と、

原料の射出を停止して、可動型をさらに後退させて発泡させる発泡工程と

を有し、前記一次射出工程の射出開始時におけるキャビティ断面の長さ (L_0) が 1.0 ~ 1.5 mm であり、かつ充填時間が 1.5 秒以下であり、かつ成型型の型締圧力が成形品の投影面積に対して 5 ~ 20 MPa である

熱可塑性樹脂組成物発泡体の製造方法。

【選択図】 なし

特2001-205031

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-205031
受付番号	50100987950
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 7月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 7月 5日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[596059945]

1. 変更年月日 1997年 7月11日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区京橋一丁目18番1号

氏 名 株式会社グランドポリマー